

УДК 666.762.11:666.762.8

Л.А. АНГОЛЕНКО, канд. техн. наук,
Г.Д. СЕМЧЕНКО, докт. техн. наук, **М.А. КУЩЕНКО**,
С.В. ТИЩЕНКО, **Е.Е. СТАРОЛАТ**, НТУ «ХПИ»
В.В. ПОВШУК, «Укрспецогнеупор», Запорожье,
В.Н. СИДОРОВ, канд. техн. наук, УИПА, г. Харьков

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ГРАФИТА И АНТИОКСИДАНТНЫХ ДОБАВОК

У роботі представлено результати термодинамічних розрахунків реакцій горіння графіту та окиснення антиоксидантних добавок Al, Si, B, Mg, а також процесів фазових перетворень $M_{\text{тв}} \leftrightarrow M_{\text{рідк}} \rightleftharpoons M_xO_y_{\text{тв}} \leftrightarrow M_xO_y_{\text{рідк}}$. Розглянуто протікання реакцій окиснення графіту в широко-

му інтервалі температур (до 1450 °C) з метою прогнозування стійкості до окиснення графітвмісних матеріалів, термодинамічно обґрунтовано ефективність застосування антиоксидантних добавок Al, Si, B, Mg та спрогнозовано їх найбільш імовірні фізико-хімічні перетворення.

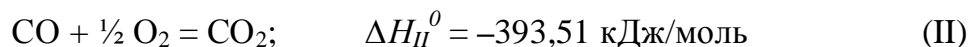
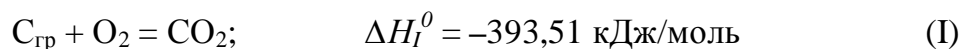
In work the results of thermodynamic calculations for reactions of graphite burning and oxidation of antioxidant additives Al, Si, B, Mg, and also processes of phase transformations $M_{\text{solid}} \leftrightarrow M_{\text{liquid}} \rightleftharpoons M_xO_y \text{ solid} \leftrightarrow M_xO_y \text{ liquid}$ have been given. The course of reactions of graphite oxidation in a wide interval of temperatures (up to 1450 °C) has been considered with the purpose to forecast resistance to oxidation of graphite-containing materials, thermodynamically the efficiency of application of antioxidant additives Al, Si, B, Mg has been proved and their most probable physico-chemical changes have been predicted.

Срок службы углеродсодержащих огнеупорных изделий определяется как термомеханическим износом, так и химическим при взаимодействии материала футеровки с реагентами плавки, который включает взаимодействие компонентов огнеупора (главным образом оксидов – Al_2O_3 , MgO , SiO_2 и др. – и различных антиоксидантных добавок – Al, Si, B, Mg) с твердым углеродом и с газообразными продуктами, образующимися при окислении графита, кокса или антрацита и органических веществ, получающихся при деструкции углеродсодержащих связок (смола, пек и др.), а также взаимодействие огнеупора с примесями золы [1].

Основными компонентами газовой фазы являются CO и CO_2 , направление реакций их образования зависит от температуры, суммарного давления газов в системе и отношения парциальных давлений CO и CO_2 , а также скорости удаления образующегося продукта CO_2 [2].

Представляет интерес рассмотреть термодинамическую вероятность протекания реакций окисления графита в широком интервале температур с целью прогнозирования стойкости к окислению графитсодержащих материалов, а также термодинамически обосновать эффективность применения различных антиоксидантных добавок – Al, Si, B, Mg – и спрогнозировать их наиболее вероятные физико-химические превращения с целью направленного синтеза фаз в процессе высокотемпературной эксплуатации.

Теплоту образования [3] оксида углерода (II) и (IV) рассчитывали, используя данные табл. 1, для реакций:





Вычитая из реакции (I) реакцию (II), получали теплоту реакции (III):

$$\Delta H_{\text{III}}^0 = \Delta H_{\text{I}}^0 - \Delta H_{\text{II}}^0 = -110,53 \text{ кДж/моль} \quad (\text{V})$$

Реакция (III) неосуществима в чистом виде, поэтому теплоту образования CO можно найти путем вычитания указанным способом. Аналогично находили теплоту реакции (IV):

$$\Delta H_{\text{IV}}^0 = \Delta H_{\text{I}}^0 - 2\Delta H_{\text{II}}^0 = 172,45 \text{ кДж/моль}. \quad (\text{VI})$$

Таблица 1

Термические константы веществ

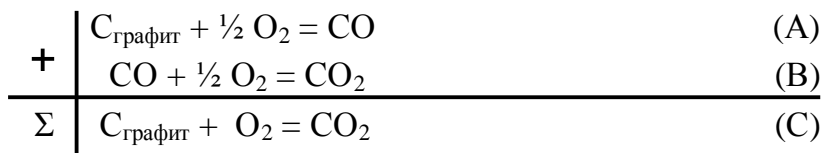
| Вещество | $\Delta H_{298,15}^0$, кДж/ моль | $\Delta S_{298,15}^0$, Дж/ моль·град | C_p^0 298,15, кДж/моль·град |
|-------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|
| CO (г) [5] | -110,530 | 197,548 | 29,141 |
| CO ₂ (г) [6] | -393,510 | 213,674 | — |
| C (графит) [5] | 0 | 5,74 | 8,536 |
| O ₂ (г) [4] | 0 | 205,035 | — |

Изучали равновесие реакции окисления графита [7]:



Реакция полного горения может быть представлена как сумма двух ступеней процесса горения:

- 1) сжигание графита до монооксида углерода;
- 2) дожигание монооксида углерода, т.е.



По закону Гесса, тепловой эффект результирующей реакции равен алгебраической сумме тепловых эффектов всех промежуточных реакций. Для наше случая это означает, что

$$\begin{array}{l}
 \Delta H_C^0 = \Delta H_A^0 + \Delta H_B^0 \\
 \Delta H_A^0 = -110,53 \text{ кДж/моль}; \Delta H_B^0 = -282,98 \text{ кДж/моль}; \\
 \hline
 \Delta H_C^0 = -393,51 \text{ кДж/моль}
 \end{array}$$

Подобным образом вычисляем изобарный потенциал указанных реакций.

$$\begin{array}{r}
 \Delta G_C^0 = \Delta G_A^0 + \Delta G_B^0 \\
 \Delta G_A^0 = -110,53 - 0,0892905 \cdot T \\
 \Delta G_B^0 = -282,98 + 0,0863915 \cdot T \\
 \hline
 \Delta G_C^0 = -393,51 - 0,002899 \cdot T
 \end{array}$$

При 1073 К: $\Delta G_{C 1073}^0 = -395,8292$ кДж/моль.

Изобарный потенциал каждой из рассмотренных реакций:

$$\begin{array}{c|l}
 + & -\Delta G_A^0 = RT \ln K_A \\
 & -\Delta G_B^0 = RT \ln K_B \\
 \hline
 & -\Delta G_C^0 = RT \ln K_C
 \end{array}$$

откуда следует, что

$$RT \ln K_C = RT \ln K_A + RT \ln K_B; \quad \ln K_C = \ln K_A + \ln K_B$$

и, следовательно,

$$K_C = K_A \cdot K_B.$$

Для трех рассмотренных реакций (А), (В) и (С)

$$K_A = \frac{P_{CO}}{P_{O_2}^{1/2}}; \quad K_B = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} \cdot P_{O_2}^{1/2}} \quad K_C = \frac{P_{CO_2}}{P_{O_2}}$$

$$K_C = K_A \cdot K_B = \frac{P_{CO} \cdot P_{CO_2}}{P_{O_2}^{1/2} \cdot P_{CO} P_{O_2}^{1/2}} = \frac{P_{CO_2}}{P_{O_2}}$$

При 1073 К: $\ln K_C = 395,8292 / 8,314 / 800 = 0,0595$, откуда $K_C = 1,0613$.

Также рассматривали окисление монооксида углерода стехиометрическим количеством кислорода при нескольких температурах и давлениях.

Количество присутствующих компонентов выражали в виде долей e превращенного СО: $CO + 0,5 O_2 \leftrightarrow CO_2$

$$y_{CO} = 2(1 - e)/(3 - e); y_{O_2} = (1 - e)/(3 - e); y_{CO_2} = 2e/(3 - e).$$

Энергию Гиббса записывали как функцию e :

$$\frac{G}{RT} = \frac{1}{RT} \sum n_i \mu_i = \sum n_i \left[\frac{\mu_{i0}}{RT} + \ln(y_i P) \right] = (1 - e) \left[\frac{\mu_{10}}{RT} + \ln \frac{2(1 - e)P}{3 - e} \right] +$$

$$0,5(1 - e) \ln \frac{(1 - e)P}{3 - e} + e \left[\frac{\mu_{30}}{RT} + \ln \frac{2eP}{3 - e} \right]$$

где μ_{i0} – энергии Гиббса образования, кДж/моль.

Были построены графики зависимости константы скорости реакции ($-\ln K = \Delta G/RT$) от относительной степени превращения монооксида углерода при различных температурах и давлении 1 атм, приведенные на рис. 1.

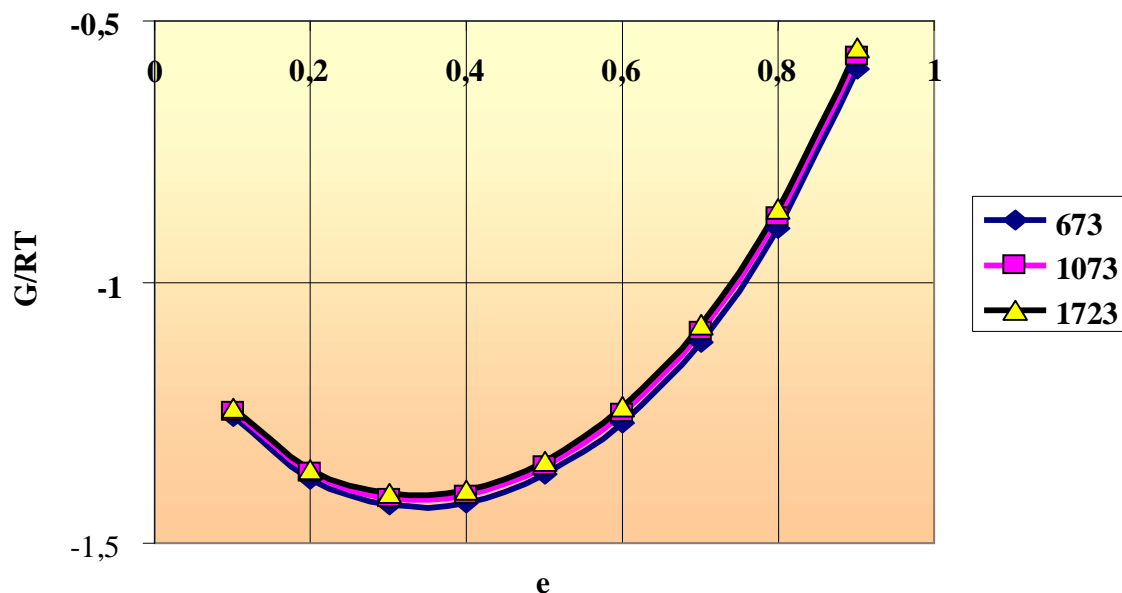


Рис. 1. Зависимость константы скорости реакции ($-\ln K = \Delta G/RT$) от относительной степени превращения e при температурах 673, 1073 и 1723 К и давлении 1 атм

Нижние точки на кривых (рис. 1) при $e = 0,3$ соответствуют равновесным превращениям.

Для защиты графита от окисления применяются различные антиоксидантные добавки, механизм защитного действия которых определяется бóльшим сродством к кислороду, чем графит. Нами применялись в качестве антиоксидантов порошки алюминия, кремния, магния и бора. Термодинамический анализ реакций окисления Al, Si, B, Mg проводили при 1073 К

(800 °C) и 1450 °C (1723 K), используя данные табл. 2. Основные расчетные величины приведены в табл. 3.

Таблица 2

Термические константы веществ

| Формула вещества | $\Delta H^{\circ}_{298,15}$, кДж/моль | $S^{\circ}_{298,15}$, Дж/моль·град | $C_p^{\circ}_{298,15}$, кДж/моль·град |
|--|--|-------------------------------------|--|
| Al [8] | 0 | 28,35 | 24,354 |
| α -Al ₂ O ₃ [8] | -1675,700 | 50,92 | 79,033 |
| Si [9] | 0 | 18,84 | – |
| SiO ₂ [9] | -906,585 | 41,87 | – |
| B (аморф) [8] | 0 | 6,53 | 11,97 |
| B ₂ O ₃ [8] | -1273,75 | 54,01 | 62,80 |
| Mg [10] | 0 | 32,7 | – |
| MgO [10] | -602,100 | 26,96 | 37,18 |
| O ₂ [10] | 0 | 205,035 | – |

Таблица 3

Расчетные термодинамические величины для реакций окисления Al, Si, B и Mg

| Реакция | $\Delta G_T = f(T)$ | ΔG°_{1073} , кДж/моль | K_{P1073} | ΔG°_{1723} , кДж/моль | K_{P1723} |
|---|---------------------|--------------------------------------|-------------|--------------------------------------|-------------|
| 4Al + 3O ₂ = 2Al ₂ O ₃ | -3351,4+0,6267·T | -2678,989 | 1,3502 | -2271,656 | 1,1718 |
| Si + O ₂ = SiO ₂ | -906,585+0,0795·T | -821,295 | 1,0964 | -769,628 | 1,0552 |
| 4B + 3O ₂ = 2B ₂ O ₃ | -3547,5+0,5332·T | -2975,371 | 1,3959 | -2628,788 | 1,2014 |
| 2Mg + O ₂ = 2MgO | -1204,2+0,2165·T | -971,879 | 1,1151 | -831,145 | 1,0597 |

Как видно из приведенных данных, в принятом интервале температур 1073 – 1723 K возможно протекание реакций окисления Al, Si, B, Mg, что указывает на возможность их использования в качестве антиоксидантов для графитсодержащих огнеупорных материалов.

Если при заданных условиях меняется агрегатное состояние веществ, то при расчетах равновесия необходимо учитывать переход из одного состояния в другое.

На основе численных значений ΔH° и ΔS° соединений могут быть получены уравнения $\ln K$ и ΔG° , отвечающие процессу плавления.

Эти величины самостоятельного значения не имеют, но в силу аддитивности логарифмов констант равновесия и изобарных потенциалов они должны учитываться при определении ΔG° системы, в которой отдельные участники меняют агрегатное состояние.

Если исходной является система, состоящая из твердых веществ, а изучается возможность их взаимодействия при температуре, соответствующей жидкому состоянию, то расчет изобарного потенциала реакции может складываться из последовательного вычисления ΔG_1° процессов плавления веществ и взаимодействия их в жидком состоянии ΔG_2° .

Изобарный потенциал реакции при температуре выше точки плавления веществ будет равняться сумме изобарных потенциалов плавления и взаимодействия в жидком состоянии.

Уравнение для расчета константы скорости реакции $\ln K = -\frac{DH_{298}^0}{RT} + \frac{DS_{298}^0}{R}$ можно представить в иной форме, обозначив $-\frac{DH_{298}^0}{R} = M$ и $\frac{DS_{298}^0}{R} = N$, тогда $\ln K = \frac{M}{T} + N$.

Определяли тепловые зависимости $\ln K$ и ΔG для процесса плавления алюминия, кремния, бора и магния.

Исходные и расчетные значения представлены в табл. 4.

Таблица 4

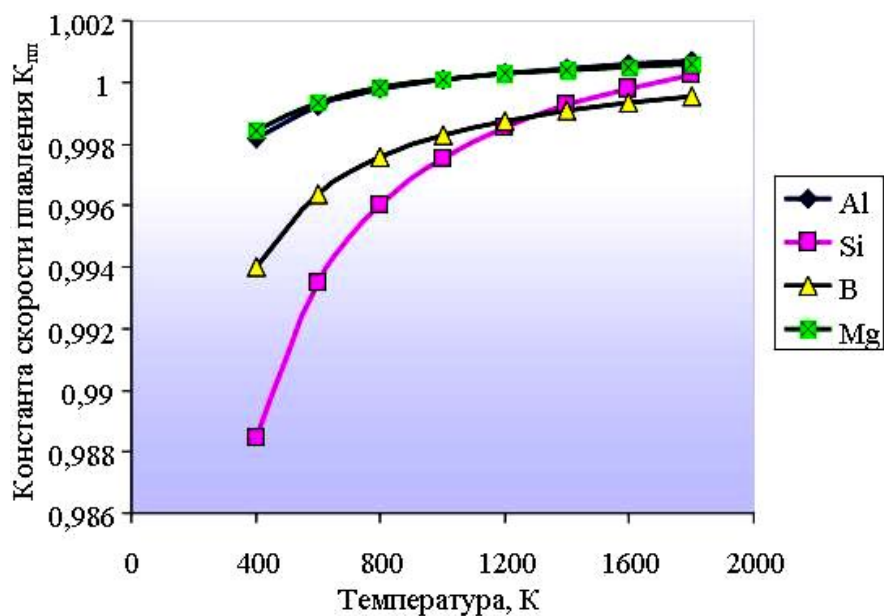
Термодинамические величины фазовых переходов $Al_{тв} \rightarrow Al_{ж}$, $Si_{тв} \rightarrow Si_{ж}$, $B_{тв} \rightarrow B_{ж}$, $Mg_{тв} \rightarrow Mg_{ж}$

| Вещество | $T_{пл}, K$ | $\Delta H_{пл}, \text{кДж/моль}$ | $\Delta S_{пл}, \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$ | M | $N, \cdot 10^{-3}$ | $\ln K_p = f(T)$ | K_{1073} | K_{1723} | $\Delta G_T = f(T)$ | $\Delta G_{1073}, \text{кДж/моль}$ | $\Delta G_{1723}, \text{кДж/моль}$ |
|-------------------|-------------|----------------------------------|--|---------|--------------------|------------------------|------------|------------|--------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| -Al _{тв} | 933,5 | 10,75 | 11,5158 | 0 | 0 | $\frac{-1,293}{T} +$ | 1,0002 | 1,0006 | $10,75 - 0,0115 \cdot T$ | -1,6065 | -9,0917 |
| +Al _ж | | | | -1,2930 | 1,3851 | | | | | | |
| Δf | | | | -1,2930 | 1,3851 | $1,3851 \cdot 10^{-3}$ | | | | | |
| -Si _{тв} | 1688 | 50,6 | 29,9763 | 0 | 0 | $\frac{-6,0861}{T} +$ | 0,9979 | 1,0001 | $50,6 - 0,02998 \cdot T$ | 18,4354 | -1,0492 |
| +Si _ж | | | | -6,0861 | 3,6055 | | | | | | |
| Δf | | | | -6,0861 | 3,6055 | $3,6055 \cdot 10^{-3}$ | | | | | |
| -B _{тв} | 2573 | 23,6 | 9,1722 | 0 | 0 | $\frac{-2,8386}{T} +$ | 0,9985 | 0,9995 | $23,6 - 0,0092 \cdot T$ | 13,7583 | 7,7964 |
| +B _ж | | | | -2,8386 | 1,1032 | | | | | | |
| Δf | | | | -2,8386 | 1,1032 | $1,1032 \cdot 10^{-3}$ | | | | | |
| -Mg _{тв} | 922 | 9,20 | 9,9783 | 0 | 0 | $\frac{-1,1066}{T} +$ | 1,0002 | 1,0006 | $9,2 - 0,00998 \cdot T$ | -1,5067 | -7,9926 |
| +Mg _ж | | | | -1,1066 | 1,12 | | | | | | |
| Δf | | | | -1,1066 | 1,12 | $1,2002 \cdot 10^{-3}$ | | | | | |

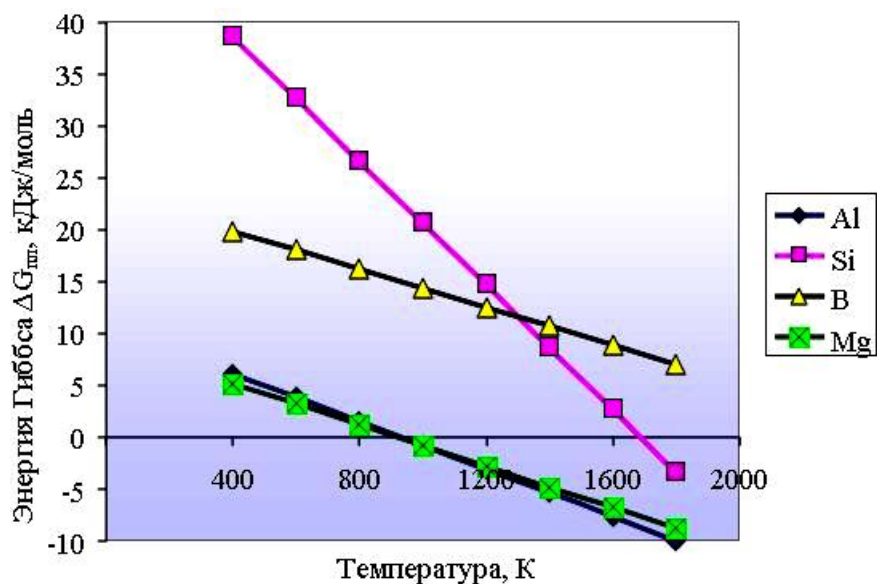
На основе полученных уравнений $\ln K = f(T)$ и $\Delta G_T = f(T)$ были построены

ны графики зависимости константы скорости реакции и энергии Гиббса для процессов плавления Al, Si, B и Mg (рис. 2).

Аналогичным образом рассчитаны $\ln K$ и ΔG° (табл. 5), отвечающие процессам плавления Al_2O_3 , SiO_2 , B_2O_3 , MgO и построены их графические зависимости от температуры (рис. 3).

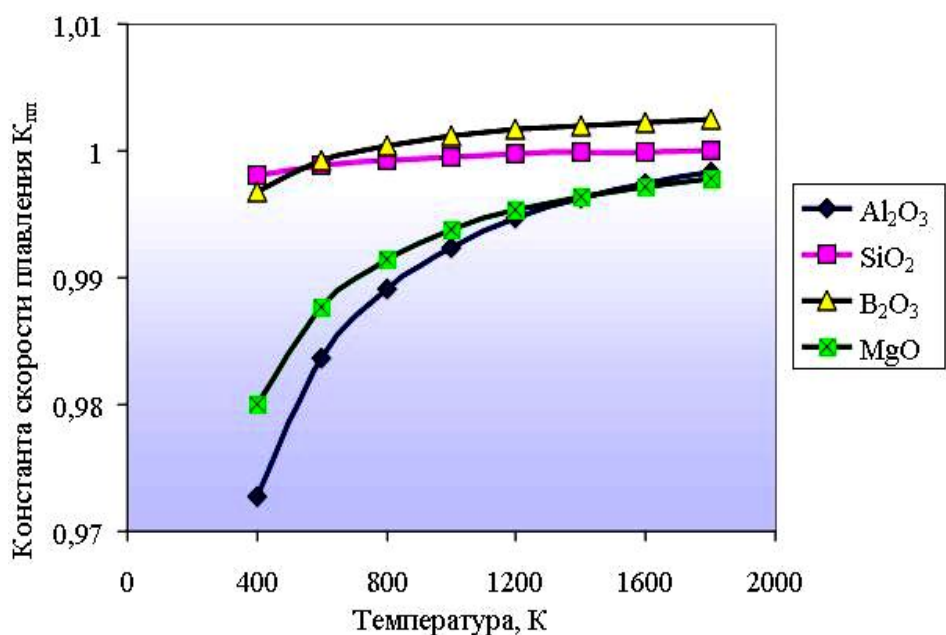


а)

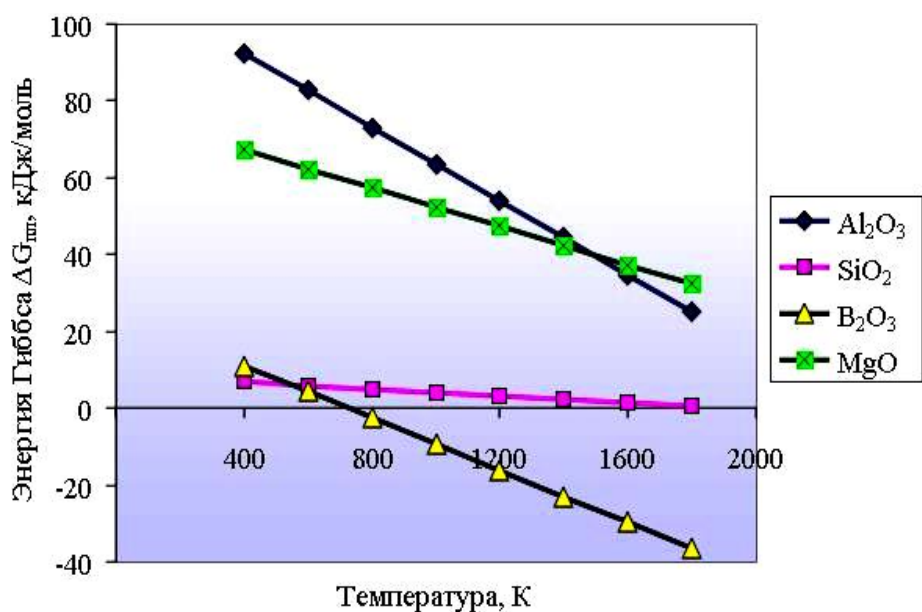


б)

Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции $K_{пл}$ (а) и энергии Гиббса $\Delta G_{пл}$ (б) при плавлении Al, Si, B и Mg



а)



б)

Рис. 3. Зависимость константы скорости реакции $K_{пл}$ (а) и энергии Гиббса $\Delta G_{пл}$ (б) при плавлении Al_2O_3 , SiO_2 , B_2O_3 , MgO

Анализируя полученные данные, можно заключить, что в принятом интервале температур (до 1800 K) возможно плавление Al, Si, Mg, а также B_2O_3 .

С термодинамической точки зрения важен лишь результат процесса, но не путь, по которому он проходил.

Так, для алюминия безразлично, будет ли алюминий сначала затверде-

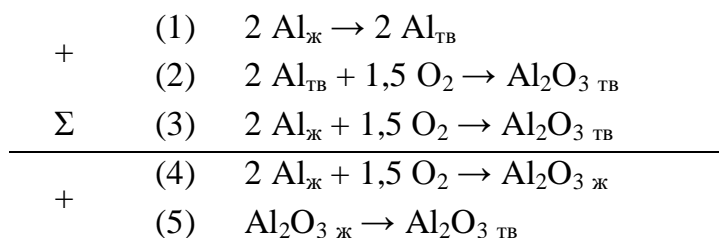
вать, а потом окисляться до твердого глинозема, или, наоборот, сначала жидкий алюминий окислится, образуя жидкий глинозем, который затвердеет.

Таблица 5

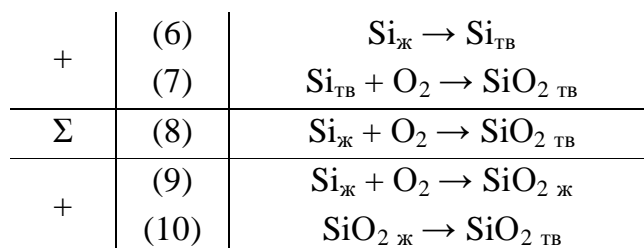
Термодинамические величины фазовых переходов $\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{ТВ}} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3_{\text{Ж}}$, $\text{SiO}_2_{\text{ТВ}} \rightarrow \text{SiO}_2_{\text{Ж}}$,
 $\text{B}_2\text{O}_3_{\text{ТВ}} \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3_{\text{Ж}}$, $\text{MgO}_{\text{ТВ}} \rightarrow \text{MgO}_{\text{Ж}}$

| Вещество | $T_{\text{пл}}, \text{K}$ | $\Delta H, \text{кДж/моль}$ | $\Delta S, \text{Дж/(моль·K)}$ | M | $N, \cdot 10^{-3}$ | $\ln K_p = f(T)$ | K_{1073} | K_{1723} | $\Delta G_T = f(T)$ | $\Delta G_{1073}, \text{кДж/моль}$ | $\Delta G_{1723}, \text{кДж/моль}$ |
|--------------------------------------|---------------------------|-----------------------------|--------------------------------|-----------|--------------------|------------------------|------------|------------|---------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| $-\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{ТВ}}$ | 2323 | -1675,7 | 50,92 | -201,5516 | 6,1246 | $\frac{-13,3991}{T} +$ | 0,8394 | 0,8969 | $111,4 - 0,04796 \cdot T$ | 59,9440 | 28,7731 |
| $+\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{Ж}}$ | | 111,4 | 47,9552 | 13,3991 | -5,7680 | $5,7686 \cdot 10^{-3}$ | | | | | |
| Δf | | — | — | -188,1525 | 0,3566 | | | | | | |
| $-\text{SiO}_2_{\text{ТВ}}$ | 1883 | -906,585 | 41,87 | -109,0432 | 5,0361 | $\frac{-1,0272}{T} +$ | 0,9083 | 0,9435 | $8,54 - 0,0045 \cdot T$ | 3,6736 | 0,7257 |
| $+\text{SiO}_2_{\text{Ж}}$ | | 8,54 | 4,5353 | 1,0272 | -0,5455 | $0,5413 \cdot 10^{-3}$ | | | | | |
| | | — | — | -108,016 | 4,4906 | | | | | | |
| $-\text{B}_2\text{O}_3_{\text{ТВ}}$ | 2573 | -1273,75 | 54,01 | -153,2054 | 6,4963 | $\frac{-2,9541}{T} +$ | 0,8714 | 0,9187 | $24,56 - 0,03397 \cdot T$ | -11,8893 | -33,9696 |
| $+\text{B}_2\text{O}_3_{\text{Ж}}$ | | 24,56 | 33,97 | 2,9541 | -4,0858 | $4,0859 \cdot 10^{-3}$ | | | | | |
| Δf | | — | — | -150,2514 | 2,4104 | | | | | | |
| $-\text{MgO}_{\text{ТВ}}$ | 3100 | -602,1 | 26,96 | -72,42 | 3,2427 | $\frac{-9,2615}{T} +$ | 0,9431 | 0,9643 | $77 - 0,0248 \cdot T$ | 50,3481 | 34,2029 |
| $+\text{MgO}_{\text{Ж}}$ | | 77 | 24,84 | 9,2615 | -2,9876 | $2,9829 \cdot 10^{-3}$ | | | | | |
| Δf | | — | — | -63,1585 | 0,2551 | | | | | | |

Следовательно, рассматриваемый процесс можно описать следующими пятью уравнениями, из которых процесс (3) будет результирующим как для процессов (1) и (2), так и для процессов (4) и (5):



Аналогичным образом определены схемы превращений для Si, B и Mg.



| | | |
|----------|------|---|
| + | (11) | $2 B_{\text{ж}} \rightarrow 2 B_{\text{ТВ}}$ |
| | (12) | $2 B_{\text{ТВ}} + 1,5 O_2 \rightarrow B_2O_{3 \text{ ТВ}}$ |
| Σ | (13) | $2 B_{\text{ж}} + 1,5 O_2 \rightarrow B_2O_{3 \text{ ТВ}}$ |
| + | (14) | $2 B_{\text{ж}} + 1,5 O_2 \rightarrow B_2O_{3 \text{ ж}}$ |
| | (15) | $B_2O_{3 \text{ ж}} \rightarrow B_2O_{3 \text{ ТВ}}$ |
| + | (16) | $Mg_{\text{ж}} \rightarrow Mg_{\text{ТВ}}$ |
| | (17) | $Mg_{\text{ТВ}} + 0,5 O_2 \rightarrow MgO_{\text{ТВ}}$ |
| Σ | (18) | $Mg_{\text{ж}} + 0,5 O_2 \rightarrow MgO_{\text{ТВ}}$ |
| + | (19) | $Mg_{\text{ж}} + 0,5 O_2 \rightarrow MgO_{\text{ж}}$ |
| | (20) | $MgO_{\text{ж}} \rightarrow MgO_{\text{ТВ}}$ |

Таким образом, термодинамические расчеты подтверждают, что наиболее эффективным антиоксидантом является добавка бора, в расплав переходят преимущественно алюминий и бор, а из продуктов реакции наибольшее количество расплава образует оксид бора.

Список литературы: 1. *Кащеев И.Д.* Оксидноуглеродистые огнеупоры / *И.Д. Кащеев*. – М.: «Интермет Инжиниринг», 2000. – 265 с. 2. *Гельд П.В.* Процессы высокотемпературного восстановления / *П.В. Гельд, О.А. Есин*. – Свердловск: ГНТИ литературы по черной и цветной металлургии. Свердловское отделение, 1957. – 648 с. 3. *Герасимов Я.И.* Курс физической химии / [*Я.И. Герасимов, В.П. Дрезинг, Е.Н. Еремин и др.*]. – М.: Госхимиздат, 1963. – Т.1. – 624 с. 4. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: справ. изд. / [под ред. *Косолаповой Т.Я.*]. – М.: Металлургия, 1986. – 928 с. 5. *Гурвич Л.В.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочное издание: в 4-х т. / [*Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др.*]. – [3-е изд., перераб. и расширен.]. – М.: Наука, 1979. – Т. II, Кн. 2. – 344 с. 6. *Елютин В.П.* Взаимодействие окислов металлов с углеродом / *В.П. Елютин*. – М.: Металлургия, 1976. – 360 с. 7. *Крестовников А.Н.* Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций / *А.Н. Крестовников*. – М.: Металлургиздат, 1963. – 416 с. 8. Термические константы веществ: справочник в десяти выпусках / [под ред. акад. *В.П. Глушко*]. – М.: ВИНТИ, 1971. – Вып. V (B, Al, Ga, In, Tl). – 530 с. 9. Термические константы веществ: справочник в десяти выпусках / [под ред. акад. *В.П. Глушко*]. – М.: ВИНТИ, 1970. – Вып. IV (C, Si, Ge, Sn, Pb). – Часть 1: Таблицы принятых значений. – 510 с. 10. *Рябин В.А.* Термодинамические свойства веществ: справочник / *В.А. Рябин, М.А. Остроумов, Т.Ф. Свит.* – Л.: «Химия», 1977. – 392 с.

Поступила в редколлегию 23.11.09